

Ein Kalorimeter zur Bestimmung von Mischungsenthalpie – Mischungsenthalpien des binären Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25 °*

Von HANS ARM und PETER BUCHER

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

A calorimeter for measuring enthalpies of mixing is described. Results of measurements for the system *n*-hexane + cyclohexane at 25 °C are presented and compared with values from the literature.

Bei Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen stellte sich das Problem, Mischungsenthalpien kleiner Mengen von etwa 0,5 bis 5 ml unter Ausschluß von Verdampfungsfehlern zu messen. Bei dem zu beschreibenden Kalorimeter werden die Komponenten unter Quecksilber eingefüllt und gemischt.

Apparatur

Das *Mischgefäß* ist in Abb. 1 dargestellt. Es besteht aus Pyrexglas und trägt zuoberst einen Normalschliff NS 14,5, welcher als Befestigung an den Vakuummantel und als Verbindung zu Hilfsapparaturen zum Füllen, Leeren und Reinigen dient. Die Kugel unter dem Normalschliff dient als Quecksilberreservoir. Eine dickwandige Glaskapillare dient als Verbindungsröhre der beiden Schenkel, deren Achsen in einem Winkel von

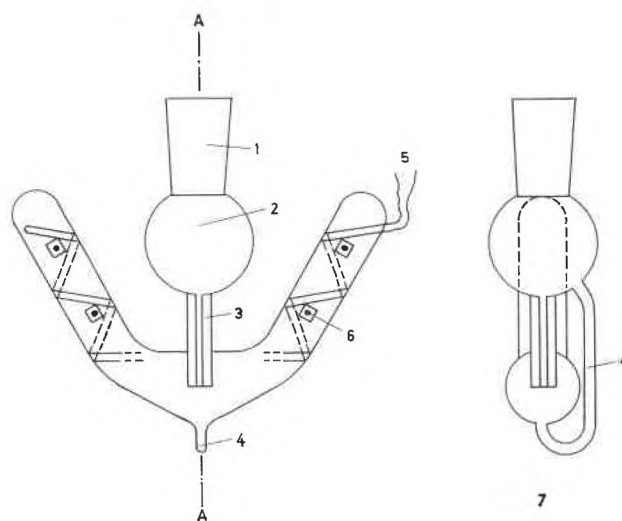


Abb. 1. Mischgefäß. 1: Normalschliff NS 14,5, 2: Kugel, 3: Kapillare, 4: Entlüftungsrohr, 5: Heizwicklung, 6: Thermistor (auf Aluminiumblech aufgeklebt), 7: Schnitt A—A

* Eingegangen am 15. Dezember 1972.

60° aufeinandertreffen. Zuunterst mündet ein Entlüftungsrohr von 3 mm Innendurchmesser ein. Es ist mit der Kugel verbunden und dient zum Entfernen von Luftblasen, welche beim Füllen des Mischgefäßes mit Quecksilber zurückbleiben. Vier Thermostoren von je 2,2 k Ω Widerstand sind in Serie geschaltet gleichmäßig auf den beiden Schenkeln verteilt. Sie sind auf Unterlagen von Aluminiumblech, welche mit der Meßerde verbunden sind, mit Araldit aufgeklebt. Die Heizung, ein lackierter Konstantdraht von 0,2 mm Durchmesser, ist bifilar gleichmäßig um die beiden Schenkel gewickelt. Das ganze Mischgefäß ist mit Aluminiumfolie überzogen, welche ebenfalls mit der Meßerde verbunden ist.

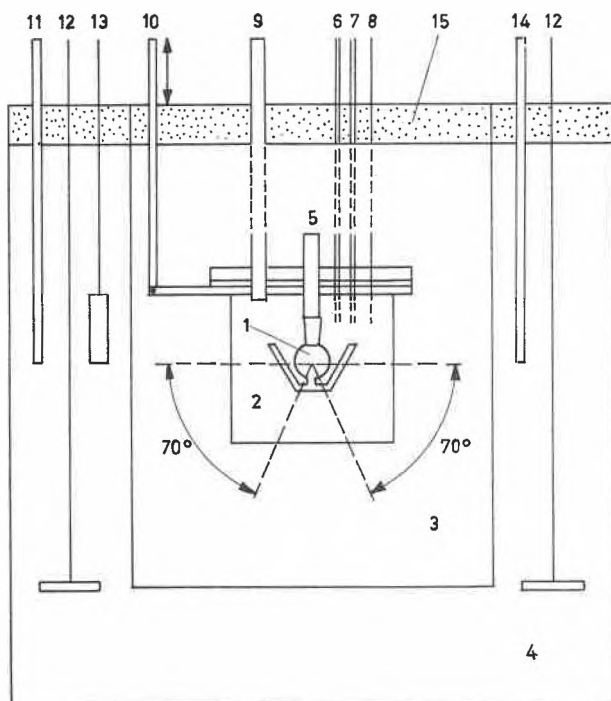


Abb. 2. Kalorimeter. 1: Mischgefäß, 2: Vakuummantel mit Deckel und Flansch, 3: Luftmantel (PVC-Gefäß), 4: Wasserthermostat, 5: Glasrohr mit Normschliff NS 14,5, 6: Meßleitung, 7: Heizleitung, 8: Leitung zur Meßerde, 9: Vakuumschleifung, 10: mechanische Kippvorrichtung, 11: Kontaktthermometer, 12: Rührer, 13: Heizer, 14: Kontrollthermometer, 15: Wärmeeisolation

Das Mischgefäß befindet sich in einem *Vakuummantel* (Abb. 2). Dieser besteht aus einem Planschliffbecher von 1 Liter Inhalt, welcher auf seiner Innenseite mit Aluminiumfolie (mit der Meßerde verbunden) belegt ist, und einem Aluminiumdeckel mit folgenden vakuumdichten Durchführungen: Glasrohr mit Normschliff NS 14,5 zum Befestigen des Mischgefäßes, Meßkabel, Heizkabel, Erdleitung und Glasrohr zum Anschluß an die Vakuumpumpe. Zwischen Planschliff und Aluminiumdeckel befindet sich ein Dichtungsring aus Gummi, welcher in Verbindung mit einem verschraubbaren Flansch einen vakuumdichten Verschluss gewährleistet. Der Vakuummantel kann mit Hilfe eines Motors und eines mechanischen Systems um eine waagrechte Achse, welche durch das Zentrum der Kugel des Mischgefäßes führt und senkrecht auf den beiden Schenkelachsen steht, um $\pm 70^\circ$ hin und her gekippt werden (eine vollständige Hin- und Herbewegung dauert etwa 10 Sekunden). Sämtliche Zuleitungen zu den Durchführungen müssen deshalb flexibel nach außen geführt werden.

Der Vakuummantel befindet sich in einem mit Luft gefüllten PVC-Gefäß von 20 Liter Inhalt, welches in einen *Wasserthermostaten* von 100 Liter Inhalt taucht. Diese beiden Gefäße sind oben mit Styropor und Schaumstoff gegen Wärmeverluste isoliert.

Das Kalorimeter befindet sich in einem Raum, welcher auf $24,0 \pm 0,5^\circ$ thermostatisiert ist. Der Wasserthermostat weist eine Temperatur von $25,000 \pm 0,005^\circ$, die Luft im PVC-Gefäß eine solche von $25,000 \pm 0,004^\circ$ auf.

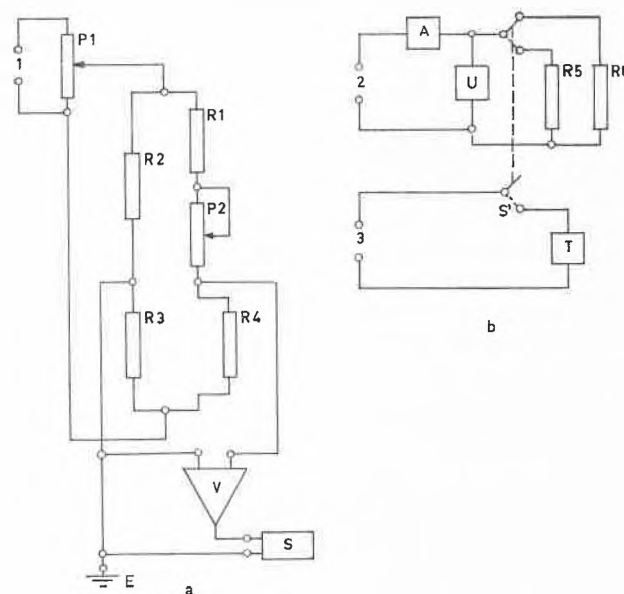


Abb. 3. Elektrische Schaltung des Kalorimeters. a) *Brückenschaltung*: 1: stabilisierte Gleichspannungsquelle 20 V, P1: 10-Gang-Potentiometer 1 k Ω , P2: 10-Gang-Potentiometer 5 k Ω , Widerstände: R1: 5 k Ω , R2 und R3: 10 k Ω , R4: 4 Thermistoren zu 2,2 k Ω in Serie, V: Spannungsverstärker (Knick Mv), S: Kompensationsschreiber (Philips PR 7792), E: Meßerde. b) *Heizschaltung*: 2: stabilisierte Gleichspannungsquelle 0 bis 12 V, 3: Netzspannung, A: Strommeßgerät, U: Spannungsmessgerät, T: elektrische Stoppuhr, S': Umschalter, R5: Heizwicklung am Mischgefäß, R6: Ersatzwiderstand

Abb. 3 gibt einen Überblick über die elektrische Schaltung des Kalorimeters. Die Brückenspannung (Abb. 3a) kann über ein 10-Gang-Potentiometer von 1 k Ω an einer elektronisch stabilisierten Spannungsquelle von 20 Volt abgegriffen werden. Die Meßspannung der Brücke wird mit einem Spannungsverstärker (Knick, Typ Mv) verstärkt und auf einem Kompensationsschreiber (Philips PR 7792) registriert. Die Stromwärme $Q = I \cdot U \cdot t$ (I : Stromstärke, U : Spannung, t : Zeit) kann mit Hilfe der Schaltung von Abb. 3b bestimmt werden. Eine elektrische Uhr, ablesbar auf $\pm 0,01$ Sekunden, wird gleichzeitig mit dem durch die Heizwicklung des Mischgefäßes fließenden Strom ein- und ausgeschaltet.

Handhabung

Das Mischgefäß wird vollständig mit Quecksilber gefüllt, und eventuell in den Schenkeln verbliebene Luftblasen werden durch das Entlüftungsrohr entfernt. Die Komponenten der Mischung werden mit Hilfe von bereits früher beschriebenen Injektionsspritzen¹ in die beiden Schenkel eingefüllt. Die Mengen der Komponenten werden aus Differenzwägungen der Spritzen bestimmt. Das Mischgefäß wird dann in der Apparatur eingebaut. Sobald das Temperaturgleichgewicht erreicht ist (Kontrolle der Nulllinie auf dem Schreiber), wird der Vaku-

ummantel auf 1 mm Hg evakuiert und wiederum das Temperaturgleichgewicht abgewartet. Dann wird der Kippmotor in Gang gesetzt und die Mischungskurve registriert. Nachdem die Temperatur im Mischgefäß wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht hat, wird eine Heizkurve von ähnlicher Größe wie die Mischungskurve aufgenommen.

Eichung

In der Regel macht man bei der Eichung von Kalorimetern mit Stromwärmern die Annahme, daß gleiche Wärmemengen – einerseits verursacht durch Mischungsprozesse im Mischgefäß und andererseits hervorgerufen durch den elektrischen Strom im Heizwiderstand – zu gleichen Ausschlägen am Schreiber führen. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die dabei in die Umgebung abfließenden Wärmeanteile genau gleich sind, was wohl nie exakt verwirklicht werden kann, da beim Mischprozeß die Wärme in der ganzen Flüssigkeit gebildet wird, beim Heizen jedoch sich vom Heizwiderstand aus ausbreitet. Um diese Frage zu klären, wurden im Kalorimeter Neutralisationswärmern des Systems Essigsäure + Natronlauge (Titrisol Merck) gemessen und mit Literaturwerten² verglichen. Interpoliert auf die hier verwendeten Konzentrationen und umgerechnet auf 25° ergeben sich aus diesen Literaturwerten folgende Größen:

Normalität:	N	Neutralisationswärme:	55,82 kJ·Mol ⁻¹
	0,04 N		56,32 kJ·Mol ⁻¹
	0,02 N		56,40 kJ·Mol ⁻¹

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Literaturwerten berechneten Neutralisationswärmern.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Neutralisationswärmern

Menge in Gramm		Normalität	Neutralisationswärme [J]		Faktor berechnet/gemessen
Säure	Lauge		berechnet	gemessen	
1,2225	1,3416	0,02	1,379	1,382	0,998
1,6175	1,8530	0,02	1,825	1,814	1,006
0,8800	1,0685	0,04	1,982	1,997	0,992
0,9413	1,1350	0,04	2,121	2,163	0,981
1,0504	1,2783	0,04	2,366	2,382	0,993
1,1406	1,2879	0,04	2,570	2,620	0,981
1,1759	1,2696	0,04	2,649	2,637	1,004
1,1983	1,5252	0,04	2,699	2,689	1,004
1,2453	1,6130	0,04	2,805	2,828	0,992
1,6135	1,9065	0,04	3,635	3,651	0,996
1,1444	1,3672	1,00	63,880	64,550	0,990

Mittelwert und maximale Abweichung der Faktoren (Kolonne 6 der Tabelle 1) betragen $f = 0,994 \pm 0,013$. Mit diesem Korrekturfaktor f werden im folgenden die kalorimetrisch bestimmten Werte multipliziert.

Mischungsenthalpien des Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25°

Reinigung und Reinheit der verwendeten Stoffe; *n*-Hexan purum (Merck) wurde über eine Kolonne mit etwa 20 Trennstufen fraktioniert destilliert. Reinheit $\geq 99,99\%$ (Gas-Chromatographie). Cyclohexan purissimum p.a., benzolfrei für UV-Spektroskopie (Fluka AG), wurde gleich behandelt. Reinheit $\geq 99,98\%$.

Tabelle 2 enthält die von uns gemessenen Mischungsenthalpien. Am Kopf der Kolonnen sind die maximalen Abweichungen der Einzelmessungen angegeben.

Das System *n*-Hexan + Cyclohexan wurde von McGLASHAN zur Testung neuer Kalorimeter vorgeschlagen. McGLASHAN und STOECKLI³ faßten eigene und bereits andernorts publizierte Werte^{4, 5, 6, 7} zusammen. Sämtliche Meßdaten erfüllen die Gleichung

$$\bar{H}^E [J \cdot \text{Mol}^{-1}] = x(1-x)[866,10 + 249,4(2x-1) + 97,0(2x-1)^2 + 31,8(2x-1)^3]. \quad (1)$$

Die mittleren Abweichungen der einzelnen Meßreihen bewegen sich zwischen $\pm 0,23$ und $\pm 1,71 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$. Die mittlere Abweichung sämtlicher Meßwerte von der Gl. (1) wurde zu $\pm 0,81 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$ berechnet.

Tabelle 2. Mischungsenthalpien des Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25°

Menge in Gramm		Molenbruch Cyclohexan	$\bar{H}^E [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$		Differenz gemessen-berechnet
<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan		gemessen	berechnet	
$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,04\%$	$\pm 1,0\%$	$\pm 1,6\%$	
3,6114	0,1561	0,0424	28,5	28,2	+0,3
3,4478	0,4134	0,1093	69,8	69,6	+0,2
2,6673	0,5780	0,1816	109,5	109,7	-0,2
2,3356	0,5235	0,1867	112,9	112,4	+0,5
2,1348	0,6294	0,2319	135,0	134,6	+0,4
2,2431	0,7535	0,2559	145,9	145,4	+0,5
1,5779	0,7695	0,3331	176,4	176,0	+0,4
1,5673	0,9306	0,3781	192,5	190,6	+1,9
1,4787	1,1274	0,4384	205,3	206,0	-0,7
1,3780	1,2274	0,4470	212,6	213,3	-0,7
1,4716	1,5706	0,5221	217,6	218,9	-1,3
1,0970	1,3970	0,5660	220,3	221,3	-1,0
0,6901	1,1705	0,6346	218,9	218,2	+0,7
0,3607	0,7166	0,6701	214,3	213,0	+1,3
0,3134	0,6224	0,6703	213,7	212,9	+0,8
0,6749	1,9245	0,7449	193,3	192,9	+0,4
0,7213	2,7675	0,7971	171,2	170,7	+0,5
0,4595	2,8531	0,8641	130,8	130,5	+0,3
0,3407	3,6884	0,9173	88,6	88,0	+0,6
0,1629	4,0597	0,9623	43,8	43,7	+0,1

Unsere eigenen Meßwerte weisen, berechnet aus den Differenzen der Kolonne 6 (Tabelle 2), eine mittlere Abweichung von $\pm 0,77 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$ gegenüber der Gleichung (1) auf. Dies ist, in Anbetracht der einfachen Bauweise des Kalorimeters und der kleinen verwendeten Probenmengen – andere Autoren setzten Probenmengen bis gegen 200 ml ein –, ein befriedigendes Resultat.

¹ H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1551.

² W. RICHARDS *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 747.

³ M. L. McGLASHAN und H. F. STOECKLI, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 589.

⁴ H. WATTS *et al.*, *Canad. J. Chem.* 46 (1968) 815.

⁵ J. M. STURTEVANT und P. A. LYONS, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 201.

⁶ K. N. MARSH und R. H. STOKES, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 223.

⁷ S. MURAKAMI und G. C. BENSON, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 559.